

| | | | | |
|--------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 府内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
| C 07 C 53/126 | | 8930-4H | | |
| B 01 J 31/22 | X | 8017-4G | | |
| | 31/24 | X 8017-4G | | |
| C 07 C 51/36 | | | | |
| 57/03 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-86545 | (71)出願人 | 591007826 アンスティテュ フランセ デュ ベトロ ール INSTITUT FRANCAIS D U PETROL フランス国 リール マルメゾン アブニ ュー ド ポアブレオ 4番 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)4月25日 | (72)発明者 | ロベルト シュテルン フランス国 パリー リュ ノレ 5 |
| (31)優先権主張番号 | 9 3 0 4 9 2 3 | (72)発明者 | ジェラール イリオン フランス国 エルブレ ブラス デュ カ ソーン 10 |
| (32)優先日 | 1993年4月23日 | (74)代理人 | 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名) 最終頁に続く |
| (33)優先権主張国 | フランス (FR) | | |

(54)【発明の名称】 新しい二分岐化合物およびそれらの製造方法

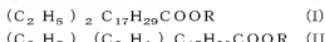
(57)【要約】

【構成】 C数18の直鎖状炭化水素鎖を有するジエン二分岐化合物。前記直鎖状炭化水素鎖は、各々2個の炭素原子を有する二つの側鎖を持ち、かつ一般式： $(C_2H_5)_2C_{17}H_{29}COOR$ 、 $(C_2H_5)(C_2H_4)C_{17}H_{30}COOR$ 、および $(C_2H_5)(C_2H_3)C_{17}H_{31}COOR$ （ここで、Rは水素原子、低級アルキル基またはグリセリル基を表す）のうちの1つに対応する二分岐有機化合物。これらを水素添加して得られる一般式： $(C_2H_5)_2C_{17}H_{31}COOR$ 、 $(C_2H_5)(C_2H_4)C_{17}H_{32}COOR$ 、 $(C_2H_5)_2C_{17}H_{33}COOR$ 。およびこれらの製造方法。

【効果】 本発明の化合物は、乳化剤および潤滑剤の基剤として用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素原子18個の直鎖状炭化水素鎖を有するジエン二分岐有機化合物において、前記直鎖状炭化水素鎖は、各々2個の炭素原子を有する二つの側鎖を持ち、かつ一般式：



および



(ここで、Rは水素原子、低級アルキル基またはグリセリル基を表す) のうちの1つに対応することを特徴とする、二分岐有機化合物。

【請求項 2】 一般式：



(Rは請求項1におけると同義である) のうちの1つに対応することを特徴とする、部分水素添加によって請求項1による化合物から誘導される、二分岐有機化合物。

【請求項 3】 一般式：



(Rは請求項1または請求項2におけると同義である) に対応することを特徴とする、全面水素添加によって請求項1または2による化合物から誘導される、二分岐有機化合物。

【請求項 4】 エチレンと、場合によっては共役された、リノール酸を持つ少なくとも1つのカルボン酸、または少なくとも1つの前記酸の少なくとも1つの低級アルキルエステルまたはグリセリルエステルと、前記酸またはエステルのリノール酸当たりエチレンおよそ2モルの割合で、アニオン性ロジウム触媒の存在下に反応させることを特徴とする、請求項1による化合物の製造方法。

【請求項 5】 前記反応は、温度20~160℃、圧力0.1~30MPaで行われることを特徴とする、請求項4による方法。

【請求項 6】 アニオン性ロジウム触媒は、式：



(Xはハログン原子、OH⁻、OR'⁻、R'⁻、SO₃⁻ R'、またはSO₄⁻基、Yは窒素窒素またはリン原子であり、R'はアルキル、アリル、アルカニル、アルケニル基または重合体を表す) により表されることを特徴とする、請求項4または5による方法。

【請求項 7】 前記アニオン性ロジウム触媒は、式：



および



(Buはブチル基、Meはメチル基、S tはオクタデシル基、Bz 1はベンジル基を表す) の化合物の中から選ばれることを特徴とする、請求項4~6のうちの1つに

よる方法。

【請求項 8】 前記アニオン性ロジウム触媒において、ロジウムはポリスチレン配位子を有するアニオン性錯合物に担荷されていることを特徴とする、請求項4~6のうちの1つによる方法。

【請求項 9】 前記アニオン性ロジウム触媒は、式：



の化合物の中から選ばれることを特徴とする、請求項4~6のうちの1つによる方法。

【請求項 10】 請求項1による少なくとも1つの化合物を、水素添加触媒の存在下に、部分的水素添加に付することを特徴とする、請求項2による化合物の製造方法。

【請求項 11】 請求項1および2のうちの1つによる少なくとも1つの化合物を、水素添加触媒の存在下に、全面的水素添加に付することを特徴とする、請求項3による化合物の製造方法。

【請求項 12】 本質的にジエチルステアリン酸またはジエチルステアリン酸低級アルキルの形態下で得られる物質が、溶媒中の低温結晶化に付され、ステアリン化合物、モノエチルステアリン化合物および場合によっては存在するパルミチン酸化合物からこの物質を分離することを特徴とする、請求項1~1による方法。

【請求項 13】 潤滑剤または乳化剤の基剤として、請求項1~3のうちの1つによる少なくとも1つの化合物を使用する方法。

【請求項 14】 酸、低級アルキルエステル、またはグリセリルエステル官能基から、高級エステルアルキル、アミド、アミン塩、金属塩またはアルキロラルアミド官能基への変換の後、潤滑剤または乳化剤の基剤として、請求項1~3のうちの1つによる少なくとも1つの化合物を使用する方法。

【請求項 15】 酸、低級アルキルエステル、またはグリセリルエステル官能基から高級エステルアルキル、アミド、アミン塩、金属塩またはアルキロラルアミド(alkylolamides)官能基への変換によって、請求項1~3のうちの1つによる少なくとも1つの化合物から誘導される有機化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二分岐の直鎖に沿って存在することが特徴とされる、脂肪酸から誘導される新しい属の化合物に関するものである。これらの化合物は多不飽和化合物にエチレンを付加することによって得られる。本発明はまた、エチレンおよび幾つかの脂肪族の存在下に、ロジウムのアニオン性錯合物を使用することによってこれらの化合物を得る方法に関するものである。

【0002】最後に本発明は、最初の化合物の部分的または全面的水素添加による、二分岐化合物の飽和誘導体の生産に関するものである。

【0003】

【従来技術および解決すべき課題】30年以上前から(米国特許US-A-3502738号)、様々なジエンに対してエチレンを反応させることができることが知られていた。ブタジエンで1,4-ヘキサジエンを、イソブレンで3-メチルヘキサジエンを、およびビペリレンで2-ビニルペンタンを、様々なロジウム錯化合物を用いて得る。また、一端または両端がアルコキシ基またはハログンによって置換されている鎖の内側に二つの二重結合が存在するジエンに、エチレンを反応させた(米国特許US-A-3742080号)。

【0004】また、ジエン脂肪族に対してエチレンまたはプロピレンを反応させることができることも知られている。ジエン脂肪族は、一分岐化合物を形成するため、一つのエチレン基を付加するならば、ビニールオクタデセノエート型の共役されたまたは共役されていないジエン脂肪族、二つのエチレン基を付加するならば、イソブチルオクタデセノエート型のジエン脂肪族、脂肪族の三つのエチレン基を付加するならば、イソヘキセニルオクタデセノエート型のジエン脂肪族である。使用される脂肪族は一般に共役されたリノールエステルである。

【0005】これら一分岐誘導体を得ることができるエチレン付加は、国際特許出願WO-91/11428 A1号に、一分岐ハログン化化合物は国際特許出願WO-90/11426 A1号に記載されている。

【0006】他方、10位のケトンに対するWittig反応において、D.G.シャザンおよびその協力者により20年以上前に得られたエチレン誘導体が知られている。得られたエチレン化合物の水素添加によって、著者は対応する10-エチルステアリン酸アルキルを製造した(化学物理脂質(Chem. Phys. Lipids) 6, 8-30(1971))。

【0007】さらに、骨格(squelette)異性化により得られた、しかし極めて多数の他の異性体のそばに存在する、ジメチルステアリン酸エステル型の化合物が知られている。

【0008】ところが、各々2個の炭素原子を持つ二つの分岐を示す脂肪族の誘導体に関する例は、以前には記述されなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はまさにこの型の化合物を探索している。特に、二つの分岐のフック点は異なるており、各分岐は鎖の中ほどに存在する。

【0010】二つの分岐をもつこれら化合物の利点は、分岐を1つしか持たない誘導体に比べてはるかに低いその融点、および流出点(point d'écoulement)にある。

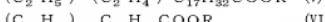
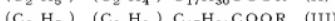
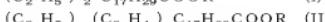
【0011】メチル基に比べてエチル基の獨特の利点は、初期の最も大きい生分解性にある。

【0012】さらに、特殊なイソステアリン酸として考慮されててもよい本発明の化合物の適用範囲は、既知のイ

ソステアリン酸の適用範囲である。特に、金属塩、乳化剤および潤滑剤の製造である。

【0013】本発明においては、酸および低級アルキルエステルまたはグリセリルエステル形態下の化合物だけでなく、それから誘導される化合物、例えば多数のアルコールで形成されるより重質なアルキルエステル、アミンとで形成されたアミド、およびアミン塩、金属塩およびアルキルオールアミドのような、化合物も考慮される。

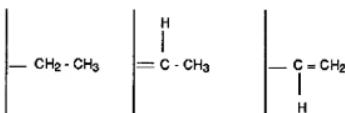
【0014】本発明による新しい属の化合物は以下の式により定義することができる:



【0015】鎖への $C_2 H_5$ 、 $C_2 H_4$ および/または $C_2 H_3$ 基の固定は、以下のa、b、cの構造により図式化される。

【0016】

【化1】



【0017】様々な基a、b、cの位置は、9-11位、2-12位、10-12位、10-13位である。

【0018】Rはアルキル基またはアルケニル基または水素原子であってもよい。

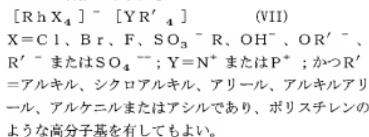
【0019】一般に、RはH、 $C_2 H_5$ 、 $C_2 H_{2n+1}$ またはグリセリルである。

【0020】式(IV)、(V)および(VI)に対応する化合物はそれぞれ、式(I)、(II)および(III)の化合物の部分または全面の水素添加により得られる。

【0021】本発明によるエチレンとの反応に用いることのできる脂肪族は、例えばヒマワリ、紅花、大豆油、菜種油のような多不飽和オイル、好ましくはジエンまたはトリエンに富んだ油であるが、また各種オイルの二不飽和脂肪酸およびメチルエステルのようなこれらオイルの誘導体も用いることができる。好ましくは、共役された二不饱和化合物を用いることも可能である。共役は、あるいはロジウム錯体を用いて、あるいは、異性体9-11 etおよび10-12cを生産する既知の方法により、一般にカリウムアルコートにより得られる。

【0022】使用される触媒はロジウムをベースにしているが、鎖の異なる場所に二つのエチレン基の付加を得ることができるのは、いくつかの属の錯体だけである。

【0023】ロジウム触媒のこの特殊な属は、以下の式によって特徴づけられる：



【0024】式(VII)において、各々のXは互いに異なっていてもよいが、少なくとも1つはハロゲン化物でなければならない。

【0025】R'基は互いに異なっていてもよい。

【0026】第4級塩の化合物の中から、より特別に以下のものを挙げることができる：N(CH₃)₄Br、N(C₂H₅)₄Br、N(C₃H₅)₄Br、N(C₆H₁₃)₄Br、N(C₁₂H₂₅)₄Br、N(C₁₈H₃₅)₄Br、または対応する塩化物誘導体、さらに好ましくは、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジセチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルビリジニウムクロライド、ジメチルジベンジルアンモニウムクロライドおよびジメチルステアリルベンジルアンモニウムクロライドのような混合化合物である。

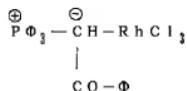
【0027】上で定義された第4級塩の大部分は、一般に広く知れ渡っておりしかも安価である。洗浄剤、外用緩和剤または殺菌剤の原料として使われているからである。

【0028】対イオンはより特別には硫酸アニオン、スルホン酸アニオン、または好ましくは反応のためのハロゲンアニオンである。

【0029】より複雑なものは、ポリスチレン基と共にアンモニウムまたはホスホニウムをベースにした、(例えばLuckauによって販売されている)高分子基を持つ第4級塩の場合である。

【0030】最後に、非イオンホスホラン誘導体PΦ₃=CH-CO-O-が存在する。これはRHC₁₃との反応の後、

【化2】



【0031】のイオン錯体を形成することができる。ここで、Φはフェニル基を表す。

【0032】反応条件はかなり順応性がある。エチレン圧は、例えば0.1~30MPa、好ましくは0.3~4MPa、温度は20~160°C、好ましくは90~120°Cの間で変化してもよく、時間は1~24時間の間で変化可能である。ロジウム錯体の濃度は、例えば均一系の触媒を使用

するとき、脂肪族基質とのモル比はおよそ1/50~1/5000である。

【0033】エチレンの付加反応を断続的に行ってもよくなり、反応の最後に活性土または樹脂をベースにした塩基性重合体を用いて触媒を回収してもよい。

【0034】触媒除去の後、例えばニッケル、パラジウムまたは白金触媒で、または同様な同じ触媒で、二分岐化合物を水素化してもよい。

【0035】もし触媒が重合体上にあるなら、触媒をろ過し、その後何度も再利用することができる。

【0036】触媒は、初期には、ロジウム(III)の化合物、一般に塩化または臭化ロジウムへの第4級塩1~4モルの添加によって形成される。この反応は一般に、後に蒸発させることができるもの溶剤中で行われる。反応は次のような式によって表わすことができる：



【0037】これらロジウム化合物は、例えば、様々な化合物の水素添加においてB1μmによって詳しく記述された(参照: Blum Tetrahedron letters 24, 4139-4142 (1983))。

【0038】反応は、また、親水性溶剤の存在下に二相法で展開されてもよい。

【0039】塩化ロジウムまたはホスフリン化合物または亜リン酸塩との反応に対して、エチレン付加速度の加速を確認することができた。

【0040】ロジウム錯体の分解部分は、イソブチニル化合物の痕跡を示す。

【0041】非イオン錯体との反応に対して、100倍速い反応速度を得ることができる。

【0042】

【実施例】以下に示された各実施例は本発明を例証している。

【0043】【実施例1】クロロホルム20mlを入れた100ml球形フラスコ中に、アルゴン下で、PBu₄C₁(テトラブチルホスホニウムクロライド)0.22g(0.74mmol)を導入する。この塩の溶解の後、RHC₁₃・3H₂O(三塩化ロジウム三水化物)0.2gおよびメタノール1mlを加える。周囲温度で、およそ30分攪拌する。透明な赤みがかった溶液を得る。これはRHC₁₄⁻P⁺Bu₄で形成されている。この溶液は、130°Cでヒマワリのメチルエステルへのカリウム第3ブチラート(terbutylate de potassium)の作用により得られたシス/トランス共役化合物を61%含むヒマワリ油のメチルエステル100ml(299mmol)が仕込まれたオートクレーブ(0.5l)の中に注入される。これを50°Cに加熱する。エチレン5バルで加圧し、ゆっくりとした攪拌下に80°Cまで加熱し続ける。一たびこの温度に達したら、エチレン圧力を3.0バルに上げ、1500t/minで攪拌する。

【0044】反応の進み具合は、サンプルを採取し、こ

れを気相クロマトグラフィーにより(表1)、かつエチレン吸収の計測により分析して維続される。もし水素添加するなら、より単純なクロマトグラムを得る。

【0045】

【表1】

生成物2:1へのわずかな進展で行なわれた実施例1の結果

(2エチレン/共役エステル)

| サンプル 番号 | 時間(分) | C _{18:2} ct 重量% | C _{18:2} tt 重量% | A 重量% | B 重量% | C 重量% | D 重量% | E 重量% |
|------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 57 | 9 | 1.5 | 60.4 | 0 | 1.5 | 0 | 0 |
| 2 | 131 | 1 | 7 | 47.7 | 3.2 | 25.5 | 14 | 1.4 |
| 3 | 228 | 1 | 5 | 32 | 4.5 | 27.5 | 27 | 3 |
| 4 | 307 | 0 | 3.8 | 21.9 | 5.2 | 27.8 | 36 | 5.3 |

【0046】示された結果は、スタート時、100%のリノール酸の共役エステルに関する。

【0047】

A: 生成物1:1 (一分岐) の非共役ビニル異性体、

B: 生成物1:1 (一分岐) の異性体、

C: 生成物1:1 (一分岐) の共役異性体、

D: 二分岐の生成物2:1 の異性体、

E: イソブチル一分岐の生成物2:1 の異性体、

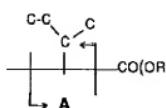
ct: シーストランス、tt: ランストランス。

【0048】本実施例において、96%の転換率でエチレン二分岐の生成物2:1 (サンプル4、生成物D) 36%を得ることが確認された。

【0049】水素添加の後、質量スペクトルにより計測された分子量は354である。これら誘導体の分析は、質量分析計に連結された気相クロマトグラフィーにより得られた。PM=354の化合物は、質量スペクトルでは、フラグメント分析で異性体のスペクトル中に見ることのできるようなジエチルステアレート化合物である。図1および図2にこれら化合物の1つのスペクトルの例を示している。ジエチルステアレート化合物は、以下のAおよびBによるスキームで表された二つの構造を考慮したとき、一分岐化合物とはかなり異なるフラグメントを形成することが確かめられた。

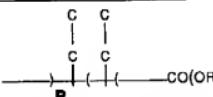
【0050】

【化3】



【0051】

【化4】



【0052】D.G.CHASSIN, 化学物理脂質(Chem.Phys.Lipids) 6, 8-30(1971)が記載しているように、单分歧化合物のフラグメント形成は、上記のAに示されたスキームに従って行われるはずである。従って質量スペクトルはより多数のフラグメント形成を見分けることができる生成物Bのスペクトルとはかなり異なっている。

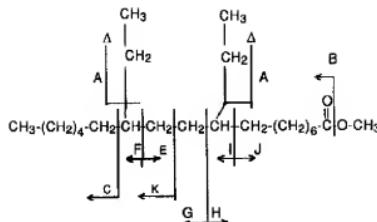
【0053】以下に、ジエチル誘導体およびイソブチル誘導体、すなわち9,12-ジエチルステアリン酸メチルおよび10-イソブチルステアリン酸メチルに対するより詳細な例を示している(フラグメント表AおよびBを参照)。

【0054】<フラグメント表A>9,12-ジエチルステアリン酸メチル誘導体の質量スペクトルで得られたフラグメント

| | |
|---------|-------|
| M | = 354 |
| M-A | = 325 |
| B-A | = 293 |
| M-C | = 269 |
| B-C | = 237 |
| M-E | = 227 |
| M-K | = 213 |
| B-(A+C) | = 207 |
| B-E | = 195 |
| J | = 197 |
| M-G | = 199 |
| B-K | = 181 |
| B-G | = 167 |
| M-I | = 157 |

【0055】

【化5】



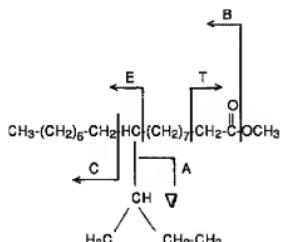
【0056】対応するスペクトルは図1および図2に示されている。

【0057】<フラグメント表B>10-イソブチルステアリン酸メチルの質量スペクトルで得られたフラグメント

| | | |
|-----|---|-----|
| M | = | 354 |
| M-A | = | 297 |
| B-A | = | 265 |
| M-C | = | 241 |
| M-E | = | 171 |
| B-C | = | 209 |
| M-T | = | 281 |

【0058】

【化6】



| 番号 | 時間 (時) | C _{18:1} c t 重量% | C _{18:2} t t 重量% | A 重量% | B 重量% | C 重量% | D 重量% | E 重量% |
|----|--------|------------------------------|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 2, 25 | 3 | 6 | 56.8 | 2 | 21 | 11 | 0 |
| 2 | 4 | 0 | 2.8 | 34 | 4.5 | 28 | 29 | 1.7 |

c t = シーストランス

t t = トランストランス

【0065】生成物A、B、C、D、Eは実施例1で指定された生成物に対応する。

【0066】イソブチル化合物は2%以下をなすことがここで確認される（サンプル2、生成物E）。

【0067】[実施例3] 本実施例において、三塩化ロ

ジウム三水和物1.48mmol、およびテトラブチルホスホニウムクロライド1.48mmolから触媒を合成する。（図3および4に示された対応スペクトルを参照）。

【0060】分子量354の異性体に対応する他のすべてのピークに対して、フラグメント形成は10-13位、10-12位、9-12位および9-11位のジエチル位置に対応することが確認された（図1および2）。イソブチルを有するとき、表が示すように、57の大きなフラグメントの分離(un depart) およびイソブチル誘導体の質量スペクトルが確認された（図3および4）。ジエチルステアリート誘導体にはどんな開裂も見いだされなかつた。

【0061】ジエチルステアリン酸メチル誘導体は特に興味深い特性を有する。混合物の融点は-55°Cであり、従ってかなり低い。酸形態下では、融点は-18°C以下である。

【0062】すべてのジエチル化合物は、最初に多量のエチルフラグメントの分離が特徴とされるが、イソブチルの場合には起こらない。

【0063】[実施例2] エチレン圧力がここでは2MPaであることを除いて、実施例1を繰り返す。

【0064】

【表2】

ジウム三水和物1.48mmol、およびテトラブチルホスホニウムクロライド1.48mmolから触媒を合成する。

【0068】シーストランスの共役されたC18:2が300mmol使用される。反応条件は、温度90°Cおよびエチレン2MPaである。ここでは共役エステルしか考慮に

入れない。
【0069】

【表3】

| 番号 | 時間(時) | C _{18:2 ct} 重量% | C _{18:2 tt} 重量% | A 重量% | B 重量% | C 重量% | D 重量% | E 重量% |
|----|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 3 | 0 | 0.5 | 33.7 | 6.5 | 24.7 | 32 | 2.5 |
| 2 | 5 | 0 | 0 | 29 | 6.5 | 25 | 35 | 3.5 |

【0070】【実施例4】実施例3を繰り返す。しかし、[R_hC₁₄] + [PBU₄] + 1.48mmolに対して共役されたC_{18:2}の91mmolを使用し、より早く

サンプルを分析する。
【0071】
【表4】

| 番号 | 時間(分) | C _{18:2 ct} 重量% | C _{18:2 tt} 重量% | A 重量% | B 重量% | C 重量% | D 重量% | E 重量% |
|----|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 49 | 8.4 | 16 | 60 | 1 | 9 | 3.9 | 0 |
| 2 | 104 | 0 | 0 | 30 | 4.8 | 32 | 29.4 | 2 |
| 3 | 184 | 0 | 0 | 13 | 6 | 30 | 46 | 3 |
| 4 | 284 | 0 | 0 | 8 | 5 | 30 | 52 | 3 |

【0072】50分後、既に一分岐誘導体60%を得、イソブチニルのいかる痕跡も無いことが確認された。一分岐誘導体は二分歧に転換される。

【0073】【実施例5】本実施例では、実施例1の条件に従ったエチレン付加反応生成物(組成は下記の表のサンプル番号により示されている)100gを使用する。

【0074】初期の生成物は共役された化合物(C_{18:2}ct tt)184mmolを含んでいた。触媒溶液はR_hC₁₄ + 3H₂O 1.85mmolおよびPBU₄ C₁₄ 1.85mmolから構成される。

【0075】反応条件は実施例1の条件と同じである。
【0076】
【表5】

| 番号 | 時間(分) | C _{18:2 ct} 重量% | C _{18:2 tt} 重量% | A 重量% | B 重量% | C 重量% | D 重量% | E 重量% |
|----|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0 | 0 | 15 | 5.4 | 42.6 | 1.7 | 29 | 5.5 | 0 |
| 1 | 150 | 0 | 0 | 6 | 4.7 | 30 | 56 | 2 |
| 2 | 230 | 0 | 0 | 3 | 3.5 | 24.7 | 65 | 3 |
| 3 | 280 | 0 | 0 | 0 | 2.7 | 19 | 74 | 4 |

【0077】二分歧誘導体への転換率が74%であることが、この表で分かる。

【0078】【実施例6】錯体[R_hC₁₄] + [PBU₄]により実施例5に記載されたように得られた生成物を、100℃で炭素担持パラジウムにより水素添加する。最初の分離生成物はメチオレアート(C₁₈のモノ不飽和エステル)を含んでいる。水素添加の後、形成されたステアリン酸エステルおよび最初の分離基質中にやはり存在するバルミチン酸エステルは、混濁点が-10℃である混合物をなす。

【0079】これらの飽和エステルのアセトン中の結晶化による除去で、混濁点が-55℃くらいに低い混合物を得ることができる。

【0080】精製されたエステルの加水分解は、主に、

混濁点がまだかなり低い(-18℃)モノエチル-およびジエチルステアリン酸の混合物からなる酸形態に至る。

【0081】結晶化された酸の混合物のエステル化の後得られたメチルエステル混合物の組成は、以下の通りである：

生成物1:1 = 25重量%

生成物2:1 ジエチル = 75重量%

生成物2:1 イソブチル = 痕跡量

【0082】【実施例7】本実施例では、実施例1と同じ系で、ヒマワリ油から出発する。

【0083】

【表6】

| 番号 | 時間(分) | C _{18:2} 重量% | C _{18:2} c t 重量% | C _{18:1} t t 重量% | 生成物1:1 重量% | 生成物2:1 重量% |
|----|-------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|---------------|
| 1 | 148 | 73.3 | 2.6 | 3.2 | 16.3 | 4.6 |
| 2* | 293 | 47.4 | 0 | 0 | 15.6 | 37 |

*新しい触媒溶液の注入(0.37mmol)

【0084】各結果はヒマワリ油の中に含まれたC_{18:2}の69重量%に関する。

【0085】1エステルに対するエチレン2モルの付加生成物の選択性は、エステルとの反応に比べて比較的高いことに注目すべきである。反対に、反応はかなり遅い。しかし、ロジウムクロライドとの反応よりはるかに速い。

【0086】[実施例8]本実施例では、クロロホルム20ml中、三塩化ロジウム三水和物1.48mmolおよびジメチルベンジルステアリル塩化アンモニウム1.48mmolを使用する。ヘプタン60ml中のヒマワリ油50ml

を、90°Cで、エチレン2MPa下で触媒の存在下に反応させておく。7時間の反応の後、反応の生成物を水素添加し、生成物1:1を19重量%、および生成物2:1を51重量%得る。

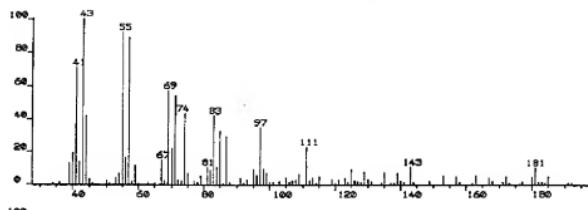
【図面の簡単な説明】

【図1】9,12-ジエチルステアリン酸メチルの質量スペクトルチャートである。

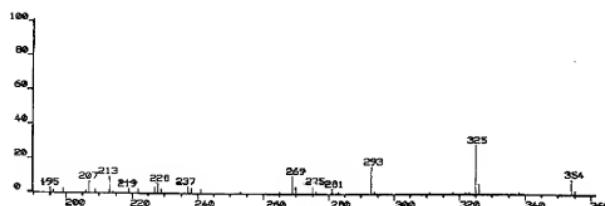
【図2】図1の質量スペクトルチャートの続きである。
【図3】10-イソブチルステアリン酸メチルの質量スペクトルチャートである。

【図4】図3の質量スペクトルチャートの続きである。

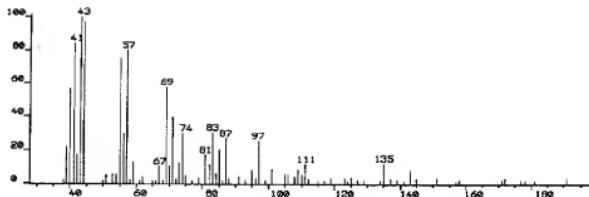
【図1】



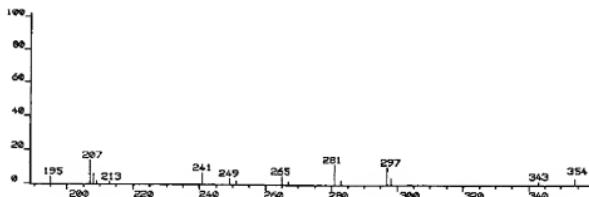
【図2】



【図3】



【図4】



プロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|--------|---------|---------|--------|
| C 0 7 C | 67/303 | | | |
| 69/24 | | 9279-4H | | |
| 69/30 | | 9279-4H | | |
| 69/533 | | 9279-4H | | |
| 69/587 | | 9279-4H | | |
| // C 0 7 B | 61/00 | 3 0 0 | | |
| C 1 0 M | 105/24 | | 9159-4H | |
| | 105/34 | | 9159-4H | |
| | 105/38 | | 9159-4H | |

(72)発明者 アバカール コトコ
フランス国 パリー クール ドゥ ヴァ
ンセンヌ 19

(72)発明者 イヴ ショーヴアン
フランス国 ル ベック アヴニュー デ
ュ ジェネラル ルクレール 67